

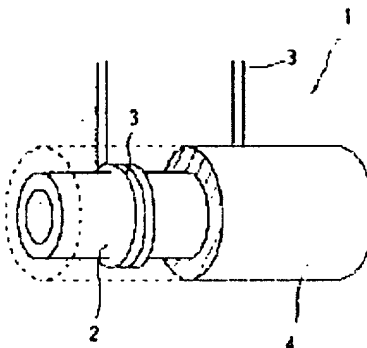
Publication number: JP4029049
Publication date: 1992-01-31
Inventor: YAMAZOE NOBORU; MIURA NORIO; NAKAYAMA
CHIAKI; ANDO MASAMI
Applicant: TOTO LTD
Classification:
- international: G01N27/12; G01N27/12; (IPC1-7): G01N27/12
- European:
Application number: JP19900135787 19900525
Priority number(s): JP19900135787 19900525

Report a data error here

Abstract of JP4029049

PURPOSE: To increase the sensitivity of the sensor and to improve its response speed and recovery rate by adding one kind of acidic oxide catalysts having a large electronegativity to one kind of metal oxides which are the essential components in the constitution of a metal oxide semiconductor.

CONSTITUTION: The metal oxide semiconductor 4 is constituted by adding one kind among the acidic oxides, such as V_2O_5 and Cs_2O as a catalyst, to one kind of the metal oxides, such as SnO_2 and TiO_2 , which are the essential components of the constituting materials. Namely, an aq. soln. of $SnCl_4$ is first neutralized by ammonia water to obtain beta-stannic acid and after this acid is rinsed, filtered and dried, the acid is calcined for about 5 hours at about 600 deg.C in air to obtain the powder sample of SnO_2 . One kind of the acidic oxide catalysts, such as V_2O_5 and Cs_2O , are added thereto by an impregnation method and the sample is calcined for about 5 hours at about 600 deg.C. The powder obtd. in such a manner is kneaded together with a vehicle and the mixture is molded; thereafter, the molding is calcined to form the semiconductor 4. Noble metals, such as Pt, may be added together with the V_2O_5 , Cs_2O , etc., or alone. The sensitivity of the sensor is greatly increased in this way and the response speed and recovering rate are improved.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-29049

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月31日

G 01 N 27/12

C

8310-2J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガスセンサ

⑯ 特 願 平2-135787

⑰ 出 願 平2(1990)5月25日

⑱ 発 明 者 山 添 昇 福岡県春日市松ヶ丘4-32
 ⑱ 発 明 者 三 浦 則 雄 福岡県福岡市中央区平尾3-17-5-301
 ⑱ 発 明 者 中 山 千 秋 神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社
 茅ヶ崎工場内
 ⑱ 発 明 者 安 藤 正 美 神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社
 茅ヶ崎工場内
 ⑲ 出 願 人 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 下田 容一郎 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ガスセンサ

2. 特許請求の範囲

主体となる金属酸化物に添加物を加えた金属酸化物半導体に対するガスの吸脱着による抵抗値の変化を利用したガスセンサにおいて、前記主体となる金属酸化物は SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 CoO 、 ZnO 及び MgFe_2O_4 のうちの1種とし、前記添加物は V_2O_5 、 P_2O_5 、 MoO_3 、 Cs_2O 及び WO_3 の酸化物触媒の1種或いは Ru 、 Pt 及び Ag の貴金属の1種としたことを特徴とするガスセンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は塩基性ガス、特に NH_3 (アンモニアガス)の検出に好適なガスセンサに関する。

(従来の技術)

ガスの吸脱着により抵抗値が変化する SnO_2 等の金属酸化物半導体に電極を接続し、抵抗値を測

定することでガスの有無を検出するようにした半導体ガスセンサが従来からガス漏れ警報器等として使用されている。

一方、最近ではトイレやキッチン等の住居内におけるオートベンチレーション (自動換気) を行なうためのガスセンサの開発が要望されている。

つまり、トイレやキッチン等の悪臭成分の主なものは、硫化水素、アンモニア、アミン類及びメルカプタン類であり、快適な住環境を維持するにはこれらのガス濃度が数ppb～数ppmの範囲で検出できるセンサが必要とされる。しかしながら従来の金属酸化物半導体ガスセンサによる検出可能濃度は数百ppm以上である。

そこで、特開昭58-79149号、特開昭62-2147号及び特開昭63-313048号等に上記の金属酸化物半導体に更に別の金属 (通常酸化物の形態となっている) を添加して、ガス検出感度を高めるようにした提案がなされている。

具体的には特開昭58-79149号には添加金属酸化物として、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、

特開平4-29049(2)

Li_2O 及び Cr_2O_3 が開示され、また特開昭62-2147号には添加金属として、B、Al、Sc、Ga、Y、In及びTlが開示され、更に特開昭63-313048号には添加金属酸化物として、 PbO 、 PdO 及び ZnO が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

上述したように従来から種々の金属酸化物を添加して、ガス検出感度を高める試みがなされているが、いずれも被検出ガス(NH_3)に接触してから定常値になるまでの時間と、被検出ガスがなくなつてからの初期値に戻るまでの回復時間が長く、且つ5ppm程度以下のガス濃度における感度が十分ではない。

(課題を解決するための手段)

上記課題を解決すべく本発明は、金属酸化物半導体に対するガスの吸脱着による抵抗値の変化を利用したガスセンサにおいて、金属酸化物半導体を構成する主体となる金属酸化物を SnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 In_2O_3 、 NiO 、 CoO 、 ZnO 及び MgFe_2O_4 のうちの1種とし、主体となる金属

酸化物に添加する酸化物触媒を V_2O_5 、 P_2O_5 、 MoO_3 、 Cs_2O 及び WO_3 のうちの1種とし、更に酸化物触媒とは別に必要に応じて添加する貴金属をRu、Pt及びAgのうちの1種とした。

(作用)

電気陰性度の大きい酸性酸化物触媒を添加することで、塩基性ガスである NH_3 に対する感度が向上する。また Cs_2O については、電気陰性度の序列に従わないが感度が増大した。

(実施例)

以下に本発明の実施例を添付図面に基いて説明する。

第1図は本発明に係るガスセンサの一例を示す斜視図であり、ガスセンサ1は筒状アルミナ管2に一對のPt線3、3を巻回し、このPt線3、3を包むように金属酸化物半導体4の層を形成している。ここで、金属酸化物半導体4は多孔質焼結体となっており、その製法の一例を SnO_2 について以下に述べる。

まず、 SnCl_4 の水溶液をアンモニア水で中和

してβ-スズ酸を得、十分に水洗いして、濾過、乾燥した後、空气中で600℃、5時間焼成して SnO_2 の粉末試料を得る。次いで、この粉末試料に V_2O_5 や Cs_2O 等の酸化物触媒を含浸法により添加し、空气中で600℃、5時間焼成して得た粉末をビヒクルとともに混練して成形した後焼成することで金属酸化物半導体4の層を形成する。尚、 V_2O_5 や Cs_2O 等とともに或いは単独でPt等の貴金属を添加してもよい。

第2図は本発明に係るガスセンサの他の例を示す斜視図であり、ガスセンサ11はアルミナ基板12に一對の指形Au電極13、13を焼成により形成し、このAu電極13、13が接続する金属酸化物半導体14を同じく焼成によりアルミナ基板12表面に形成している。

また、アルミナ等の基板に金属酸化物半導体を薄膜状に形成せず、ある程度の厚みの金属酸化物半導体に直接電極を埋設してもよい。

次に、上記金属酸化物半導体4、14を構成する材料と感度等との関係を実験した結果を以下に

述べる。

[表1]は SnO_2 に対して各種酸化物触媒及び貴金属を単独で添加した場合のガス感度(50ppm NH_3)を200℃、300℃、400℃及び500℃の各温度について示したものである。ここで、ガス感度は空气中における抵抗 R_a と被検ガス中(H_2S を含む空气中)における抵抗 R_s との比 $S = R_a / R_s$ で表わすようにした。

特開平4-29049(3)

表1 各温度における各種SnO₂系素子の50 ppm NH₃に対する感度

添加物	価数	添加量	電気抵抗値	ガス感度 NH ₃ 50ppm			
				200℃	300℃	400℃	500℃
Cs	1+	5 wt%	2.1	232	14.3	10.5	11.4
Ca	2+	5 wt%	5.0	2	0.2	0.5	1.9
Sr	2+	5 wt%	5.0	3	0.2	0.7	2.3
Zn	2+	5 wt%	8.0	21	4.2	1.2	2.5
Ni	2+	5 wt%	9.0	36	5.3	2.1	2.1
Cu	2+	5 wt%	9.5	0.9	3.4	2.1	1.1
Kr	3+	5 wt%	11.2	1	1.4	1.2	1.1
SnO ₂ 単独	4+	—	16.4	1.7	3.3	4.8	4.7
V	5+	5 wt%	17.6	16	8.2	3.3	1.4
W	6+	5 wt%	22.1	278	22.7	7.2	2.5
P	5+	5 wt%	23.1	4	2.2	2.7	1.6
Mo	6+	5 wt%	23.4	6	6.1	3.4	2.5
Ru	—	1.5 wt%	—	>7	2.6	1.9	1.9
Pt	—	0.5 wt%	—	27	5.8	4.0	2.9
Ag	—	3 wt%	—	9	10.8	22.6	8.8

(*)印=100ppm NH₃に対する感度

[表1]からは、Cs₂Oを除いて電気抵抗性の大きい酸性酸化物触媒を添加することで、塩基性ガスであるNH₃に対する感度が向上することが分る。また、Cs₂O及びWO₃については第3図に示すようにNH₃に対して高い感度を示したが、これらはH₂Sにも高い感度を示すため、ガス選択性の点で問題があり、Agを添加した場合には感度は向上するが、NH₃との接触を断った場合の回復応答性の点で問題があり、結局V₂O₅が多少感度はこれらに比べ劣るが選択性及び回復応答性(再現性)の面で最も優れていることが判明した。

そこでV₂O₅についてNH₃濃度とガス感度との関係について実験をした。その結果を第4図に示す。この第4図からはNH₃濃度が5 ppm程度であってもV₂O₅を5 wt%の割合で添加したセンサであれば感度2以上となるので十分に実用に供することができるといえる。

またV₂O₅の添加割合としては3~7 wt%の範囲とするのが好ましい。

(効果)

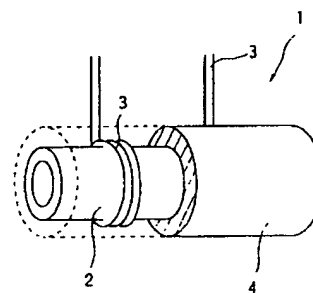
以上に説明したように本発明によれば、金属酸化物半導体ガスセンサを構成する主体となる金属酸化物に添加する酸化物触媒をV₂O₅、P₂O₅、MoO₃、Cs₂O及びWO₃のうちの1種とし、更に酸化物触媒とは別に必要に応じて添加する貴金属をRu、Pt及びAgのうちの1種としたことで、NH₃に対するセンサの感度を大幅に高めることができ、更に応答速度及び回復速度の双方に優れたガスセンサとすることができる。

4. 図面の簡単な説明

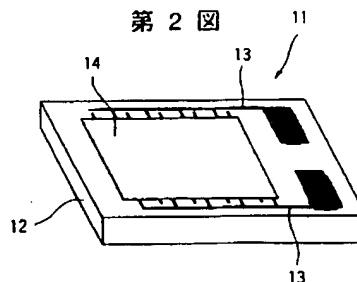
第1図及び第2図は本発明に係るガスセンサの一例を示す斜視図、第3図はNH₃に対する応答曲線を示すグラフ、第4図はV₂O₅を添加した場合のNH₃濃度とガス感度との関係を示すグラフである。

尚、図面中1、11はガスセンサ、2、12はアルミナ、3、13は電極、4、14は金属酸化物半導体である。

第1図

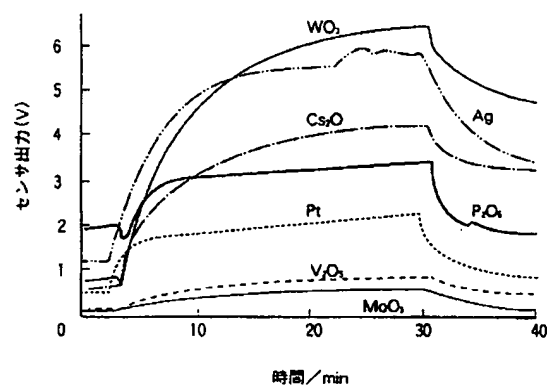


第2図



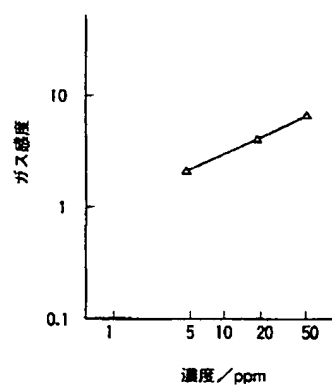
特開平4-29049 (4)

第3図



各種 SnO_2 系素子の NH_3 に対する応答曲線
(測定温度: 300°C , NH_3 濃度: 50ppm)

第4図



5wt% V_2O_5 - SnO_2 素子の NH_3 感度の濃度依存性
(測定温度: 300°C)